

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77467

Masakazu NISHIYAMA, et al.

Appln. No.: 10/663,683

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 2453

Examiner: Not yet assigned

Filed: September 17, 2003

For: NOVEL ARYLAMINE DERIVATIVES HAVING FLUORENE SKELETON, SYNTHETIC INTERMEDIATES THEREOF, PROCESSES OF PRODUCING THOSE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Lee C. Wright
Lee C. WRIGHT 4/1/441

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Mark Boland
Registration No. 32,197

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-274983
Japan 2003-004818
Japan 2003-054070
Japan 2003-199203

Date: December 24, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日
Date of Application:

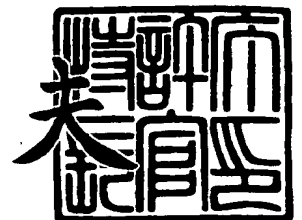
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 4 9 8 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 7 4 9 8 3]

出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-0878
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C211/58
C07C209/06

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市土井 2 - 1 4 - 4 - 3 0 3

【氏名】 西山 正一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市新堤町 7 丁目 3 0 番 2 号

【氏名】 天満 浩章

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市中畷町 1 番 2 7 号

【氏名】 江口 久雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

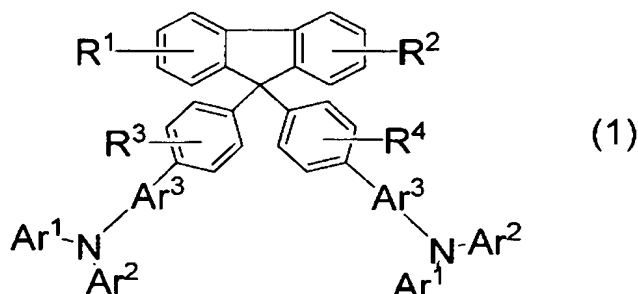
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるアリールアミン誘導体。

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらに Ar^1 と Ar^2 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらに Ar^3 は置換又は無置換のアリーレン基を表す。

)

【請求項 2】 一般式 (1) において、 Ar^1 及び Ar^2 のうち少なくとも一つが置換又は無置換の縮合環式芳香族基である請求項 1 記載のアリールアミン誘導体。

。

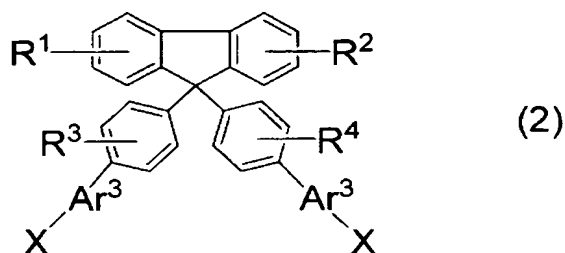
【請求項 3】 縮合環式芳香族基が、1-ナフチル基、9-フェナントリル基又は2-フルオレニル基である請求項 2 記載のアリールアミン誘導体。

【請求項 4】 一般式 (1) において、 Ar^3 がフェニレン基である請求項 1 乃至 3 いずれかに記載のジアリールフルオレン誘導体。

【請求項 5】 一般式 (2) で表されるジ (ハロアリール) フルオレン (式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換又は無置換のアリール基を表し、さらに

Ar³は置換又は無置換のアリーレン基を表す。又、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。)と一般式(3)で表されるアミン化合物(式中、Ar¹、Ar²は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr¹とAr²は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。)とを塩基存在下、パラジウム触媒によりに反応させる請求項1乃至4いずれかに記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

【化2】



【化3】



【請求項6】パラジウム触媒が、三級ホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒である請求項5記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

【請求項7】三級ホスフィンが、トリ-tert-ブチルホスフィンである請求項6記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】

本発明はフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体並びにその製造方法に関するものである。該化合物は、感光材料、有機光導電材料として使用でき、さらに具体的には、平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送又は正孔注入材料として利用できる。

【0002】

【従来の技術】

感光材料や正孔輸送材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体（例えば、特許文献1参照）、オキサゾール誘導体（例えば、特許文献2参照）、ヒドラゾン誘導体（例えば、特許文献3参照）、トリアリールピラゾリン誘導体（例えば、特許文献4, 5参照）、アリールアミン誘導体（例えば、特許文献6, 7参照）、スチルベン誘導体（例えば、特許文献8, 9参照）等の材料が開示されている。

【0003】

中でも4, 4', 4"-トリス [N, N-(1-ナフチル) フェニルアミノ] トリフェニルアミン (1-TNATA)、4, 4', 4"-トリス [N, N-(m-トリル) フェニルアミノ] トリフェニルアミン (MTDATA)、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル) -N-フェニルアミノ] ビフェニル (α -NPD)、4, 4'-ビス [N-(m-トリル) -N-フェニルアミノ] ビフェニル (TPD) 等のアリールアミン誘導体が正孔輸送又は正孔注入材料として多く使われている（例えば、非特許文献1, 2参照）。しかしながら、これら材料は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点を有する事から、現在では、優れた正孔輸送能力を有し、高T_g (=ガラス転移温度) を有した耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれている。

【0004】

また、アリールアミン類の製造方法として、塩基の存在下でアミン化合物によるアリールハライドのアミノ化反応において、トリアルキルホスフィン類とパラジウム化合物からなる触媒を用いる方法が知られている（例えば特許文献10参照）。

【0005】**【特許文献1】**

米国特許第3189447号明細書（クレーム）

【特許文献2】

米国特許第3257203号明細書（クレーム）

【特許文献 3】

特開昭 54-59143 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 4】

特開昭 51-93224 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 5】

特開昭 55-108667 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 6】

特開昭 55-144250 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】

特開昭 56-119132 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 8】

特開昭 58-190953 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 9】

特開昭 59-195658 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 10】

特開平 10-320949 号公報 (特許請求の範囲)

【非特許文献 1】

「アドバンスド・マテリアルズ (Advanced Materials)」, (ドイツ国), 1998 年, 第 10 巻, 第 14 号, p1108-1112 (図 1、表 1)

【非特許文献 2】

「ジャーナル・オブ・ルミネッセンス (Journal of Luminescence)」, (オランダ国), 1997 年, 72-74, p985-991 (図 1)

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、優れた正孔輸送能力を有し、また α -NPD 又は MTDAT より高 Tg を有し耐久性のある新規材料を提供することである。更に詳しくは有機 EL 素子等の正孔輸送材料に適した新規なアリアルアミン誘導体を提供する

事である。

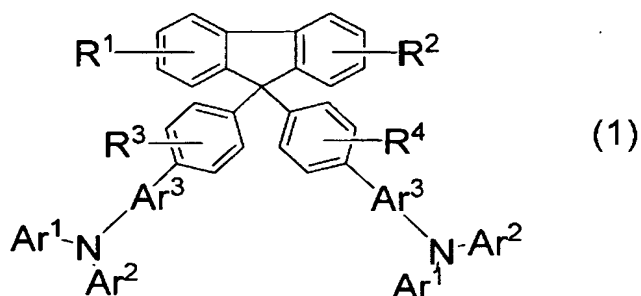
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、一般式（1）で示されるアリールアミン誘導体が、高T_gを有することを見だし本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式（1）で示されるフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体及びその製造方法に関するものである。

【0008】

【化4】



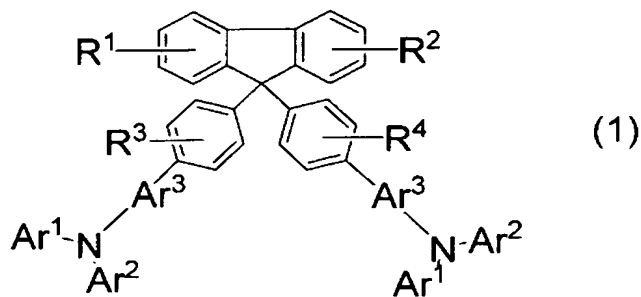
（式中、R¹～R⁴は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar¹、Ar²は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr¹とAr²は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr³は置換又は無置換のアリーレン基を表す。

）

以下、本発明に関し詳細に説明する。本発明は、一般式（1）で表される化合物に関するものである。

【0009】

【化5】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらに Ar^1 と Ar^2 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらに Ar^3 は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)

一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらに Ar^1 と Ar^2 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。

【0010】

置換又は無置換のアリール基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環基であり、具体的には、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチル

フェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジイソブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4,6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、9,9-ジエチル-2-フルオレニル基、9,9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナ

フチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3,5-ジエトキシフェニル基、3,5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2,5-ジブロモフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,4-ジクロロ-1-ナフチル基、1,6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4

ーメチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4,6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2,4-ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

置換又は無置換の複素芳香環基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のうち少なくとも一つのヘテロ原子を含有する芳香環基であり、例えば、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】

高T_gを達成するためには、Ar¹及びAr²のうち少なくとも一つが置換又は無置換の縮合環式芳香族基であることが好ましく、例えば、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基の他、アントラセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基等を挙げることができる。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-フェナントリル基又は2-フルオレニル基である。

【0013】

一般式(1)で表される化合物において、さらに、Ar¹とAr²は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、置換又は無置換の-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニイル基又は-N-フェノチアジニイル

基を形成していてもよい。含窒素複素環は、置換基として例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は炭素数6～10のアリール基で単置換又は多置換されていてもよい。これらの中で、好ましくは、無置換又はハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基若しくは炭素数6～10のアリール基で単置換若しくは多置換の-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基又は-N-フェノチアジニル基であり、より好ましくは、無置換の-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基又は-N-フェノチアジニル基である。置換の-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基又は-N-フェノチアジニル基の具体例としては、例えば、2-メチル-N-カルバゾリイル基、3-メチル-N-カルバゾリイル基、4-メチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチル-N-カルバゾリイル基、3-n-デシル-N-カルバゾリイル基、3,6-ジメチル-N-カルバゾリイル基、2-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-エトキシ-N-カルバゾリイル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-フェニル-N-カルバゾリイル基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-クロロ-N-カルバゾリイル基、2-メチル-N-フェノチアジニル基などを挙げるができる。

【0014】

一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体において、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基である。

【0015】

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、

ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基等を挙げることができる。

【0016】

アルコキシ基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等を例示することができる。

【0017】

アリール基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環であり、具体的には、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-*n*-プロピルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、1-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、9, 9-ジアルキルフルオレン-2-イル基、9, 9-ジトリフルオロメチルフルオレン-2-イル基等前記Ar¹又はAr²と同一の置換基を挙げることができる。

【0018】

又、アリールオキシ基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環であり、具体的には、フェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基等を挙げることができる。

【0019】

ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素又はヨウ素原子がある。

【0020】

アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基等のモノ置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基

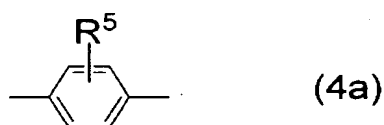
、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-フェニルナフチルアミノ基、ビス（アセトオキシメチル）アミノ基、ビス（アセトオキシエチル）アミノ基、ビス（アセトオキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトオキシブチル）アミノ基、ジベンジルアミノ基等のジ置換アミノ基を例示することができるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

【0021】

一般式（1）で示されるアリールアミン誘導体において、 Ar^3 は、置換又は無置換のアリーレン基を表す。具体的には、一般式（4a）～（4d）で表されるアリーレン基である。

【0022】

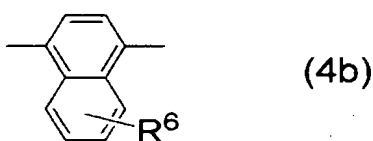
【化6】



（式中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。）

【0023】

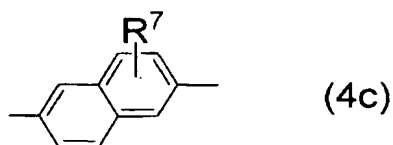
【化7】



（式中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。）

【0024】

【化8】

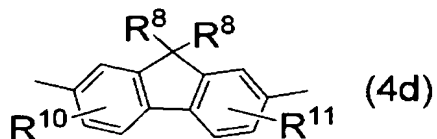


（式中、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基

若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

【0025】

【化9】



(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

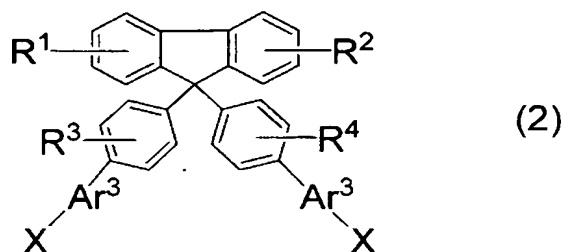
$R^5 \sim R^{11}$ の具体例としては、前記の $R^1 \sim R^4$ 、 Ar^1 、 Ar^2 と同様の置換基を挙げることができる。

【0026】

前記一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体は、一般式(2)で表されるジ(ハロアリール)フルオレン(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換又は無置換のアリール基を表し、さらに Ar^3 は置換又は無置換のアリーレン基を表す。又、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。)と一般式(3)で表されるアミン化合物(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらに Ar^1 と Ar^2 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。)とを塩基存在下、パラジウム触媒により反応させることにより合成することができる。

【0027】

【化10】



【化11】



本発明で使用するパラジウム触媒は、パラジウム化合物及び三級ホスフィンからなる。

【0028】

パラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸カリウム等の4価パラジウム化合物類、塩化パラジウム (II)、臭化パラジウム (II)、酢酸パラジウム (II)、パラジウムアセチルアセトナート (II)、ジクロロビス (ベンズニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム (II)、ジクロロ (シクロオクター-1, 5-ジエン) パラジウム (II)、パラジウムトリフルオロアセテート (II) 等の2価パラジウム化合物類、トリス (ジベンジリデンアセトン) 二パラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) 二パラジウムクロロホルム錯体 (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 等の0価パラジウム化合物類等が挙げられる。

【0029】

パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、一般式 (2) で表されるジ (ハロアリール) フルオレン誘導体1モルに対しパラジウム換算で通常0.000001~20モル%の範囲である。パラジウム化合物が上記範囲内

であれば、高い選択率でアリールアミン誘導体を合成できるが、活性を更に向上させるためには、また高価なパラジウム化合物を使用することからも、より好ましいパラジウム化合物の使用量は、ジ（ハロアリール）フルオレン誘導体 1 モルに対し、パラジウム換算で 0.0001～5 モル% の範囲である。

【0030】

パラジウム化合物と組み合わせて使用される三級ホスフィンとしては、特に限定するものではなく、例えば、トリエチルホスフィン、トリーシクロヘキシルホスフィン、トリーイソプロピルホスフィン、トリー n-ブチルホスフィン、トリー i s o-ブチルホスフィン、トリー s e c-ブチルホスフィン、トリー t e r t-ブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類が挙げられるが、これらのうち、アリールアミン誘導体の選択性を向上させるためには、トリー t e r t-ブチルホスフィンがより好ましい。

【0031】

本発明において、三級ホスフィンの使用量は、パラジウム化合物に対して通常 0.01～10000 倍モルの範囲で使用すればよい。三級ホスフィンの使用量が、上記の範囲内であれば、アリールアミン誘導体の選択率に変化はないが、活性を更に向上させるためには、また高価な三級ホスフィンを使用することからも、より好ましい三級ホスフィンの使用量は、パラジウム化合物に対して 0.1～10 倍モルの範囲である。

【0032】

本発明においては、パラジウム化合物と三級ホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独で加えても、予め錯体の形にし調整して添加してもよい。

【0033】

本発明において使用される塩基としては、無機塩基及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、より好ましくは、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム t e r t-ブトキシド、ナトリウム t e r t-ブトキシド、カリウム t e r t-ブトキシド等のようなアルカリ金属アルコキシドであって

、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

【0034】

使用される塩基の量は、反応で生成するハロゲン化水素に対し、0.5倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が0.5倍モル未満では、アリールアミン誘導体の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えてもアリールアミン誘導体の収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は、1～5倍モルの範囲である。

【0035】

本発明における反応は、通常不活性溶媒存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒である。

【0036】

本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことも、また加圧下でも行うことができる。

【0037】

本発明は反応温度20℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは50℃～200℃の範囲で行われる。

【0038】

本発明において反応時間は、ジ（ハロアリール）フルオレン誘導体、アミン化合物、塩基、パラジウム触媒の量及び反応温度によって一定しないが、数分～72時間の範囲から選択すればよい。

【0039】

反応終了後、常法によって処理することにより目的とする化合物を得ることが

できる。

【0040】

また、前記一般式(2)で表される化合物は、公知の方法により合成できる。例えば、芳香族ボロネートと芳香族ハライド若しくは芳香族トリフラートとの反応(通常、Suzuki反応と呼ばれている)により合成できる(N. Miyaura and A. Suzuki, Chemical Reviews, Vol. 95, 2457-2483 (1995))。

【0041】

本発明のフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体は、有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料としのみでなく、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等有機光導電材料のいずれの分野においても使用できる。

【0042】

【発明の効果】

本発明による上記一般式(1)で表されるフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体は、従来報告された材料と比較して、安定性及び耐久性に優れた材料であり、有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料等として利用できる。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

【0044】

合成例1 (9,9-ビス(4'-クロロビフェニル-4-イル)フルオレンの合成)

300ml四つ口フラスコに、9,9-ビス[4-(トリフルオロメチルスルホニル)フェニル]フルオレン16g、テトラヒドロフラン100ml、20%炭酸ナトリウム水溶液62g、4-クロロフェニルボロン酸8.54g及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.6gを加え70℃に加熱した。同温度で18時間熟成後、反応液を室温まで冷却し分液した。有機相は、飽

和塩化アンモニウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄後、有機相を濃縮し、テトラハイドロフランから再結晶することにより 11.4 g の白色粉末を得た。

【0045】

実施例 1 (9, 9-ビス [4- (N-フェニル-1-ナフチルアミノ) -1, 1'-ビフェニル] フルオレンの合成)

50 ml 三つ口フラスコに 9, 9-ビス (4'-クロロ-ビフェニル-4-イル) フルオレン 3 g (5.6 mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン 2.56 g (11.7 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 1.28 g (13.3 mmol) をキシレン 40 ml に懸濁させ、窒素で系内を置換した。更に、窒素雰囲気下、酢酸パラジム 3 mg 及びトリ-tert-ブチルホスフィン 8 mg を添加し 125℃ に加熱した。所定温度で 20 時間熟成したのち反応液を室温まで冷却した。水 20 ml を添加後、抽出を行い、有機相を濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィ (溶離液=トルエン) により精製し淡褐色粉末 4.9 g (収率=97%) を得た。元素分析及び瞬間脱離質量分析法 (FDMS) により下記 (5) の構造を有する目的化合物であることを確認した。

・FDMS; 905

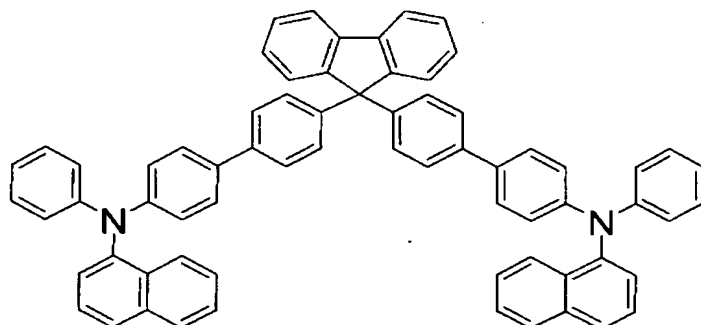
・元素分析: 実測値: C; 91.1%, H; 5.6%, N; 3.3%

理論値: C; 91.5%, H; 5.4%, N; 3.1%

尚、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した 9, 9-ビス [4- (N-フェニル-1-ナフチルアミノ) -1, 1'-ビフェニル] フルオレンのガラス転移温度 (=T_g) は、141℃であった。

【0046】

【化12】



(5)

実施例 2 (9, 9-ビス [4- (N-*m*-トリル-フェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル] フルオレンの合成)

N-フェニル-1-ナフチルアミンをN-*m*-トリル-アニリンに変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、淡黄色粉末 3.85 g (収率=82%) を得た。元素分析及びFDMSにより下記 (6) の構造を有する目的化合物であることを確認した。

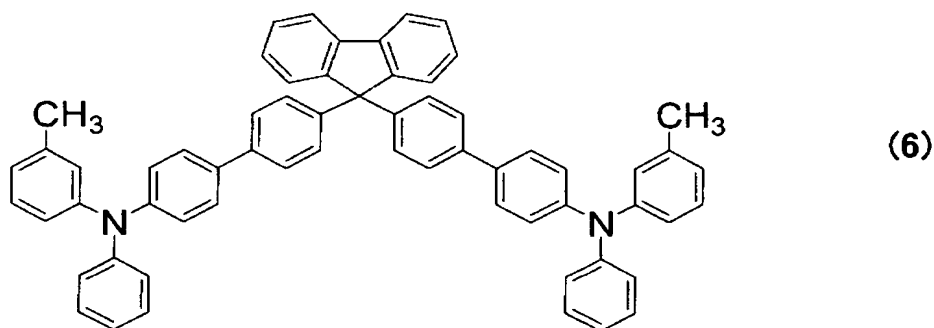
・FDMS; 833

・元素分析: 実測値: C; 90.9%, H; 5.7%, N; 3.4%

理論値: C; 90.8%, H; 5.8%, N; 3.4%

【0047】

【化13】



実施例 3 (9, 9-ビス [4- (ジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル] フルオレンの合成)

N-*m*-トリル-アニリンをジフェニルアミンに変更した以外は実施例 2 と同様な操作を行い、淡黄色粉末 3.8 g (収率=85%) を得た。元素分析及びFDMSにより下記 (7) の構造を有する目的化合物であることを確認した。

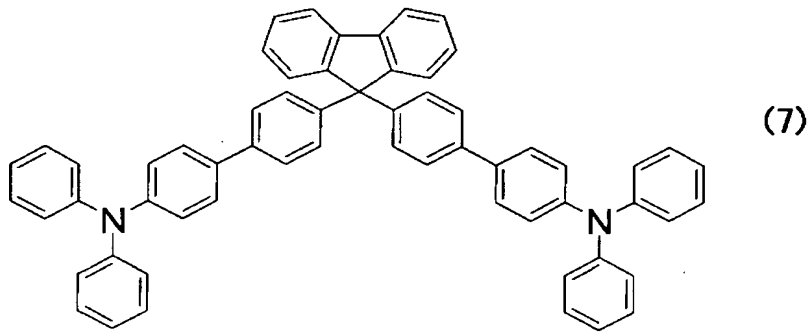
・FDMS; 805

・元素分析: 実測値: C; 91.3%, H; 5.2%, N; 3.6%

理論値: C; 91.0%, H; 5.5%, N; 3.5%

【0048】

【化 1 4】



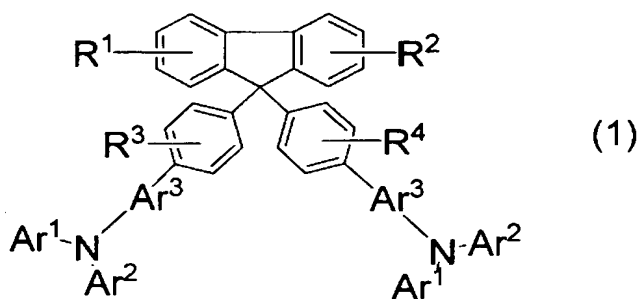
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子若しくは電子写真感光体等の正孔輸送又は正孔注入材料として利用できる新規アリールアミン誘導体並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表されるアリールアミン誘導体。

【化15】



(式中、R¹~R⁴は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar¹、Ar²は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr¹とAr²は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr³は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 4 9 8 3
受付番号	5 0 2 0 1 4 1 2 4 8 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月20日

次頁無

特願 2002-274983

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003300]

1. 変更年月日

1990年12月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県新南陽市開成町4560番地

氏 名

東ソー株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町4560番地

氏 名

東ソー株式会社